

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	チタン種を担持したメソポーラスシリカの水中ルイス酸触媒作用に関する研究
Title(English)	Studies on Lewis Acid Catalysis of Titanium Deposited Mesoporous Silica in Water
著者(和文)	新宅泰
Author(English)	Hiroshi Shintaku
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9819号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:原 亨和,彌田 智一,鎌田 慶吾,神谷 利夫,北野 政明,馬場 俊秀
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9819号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	新宅 泰	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	原 亨和	教授	北野 政明	准教授
	審査員	彌田 智一	教授	馬場 俊秀	教授
		鎌田 慶吾	准教授		
神谷 利夫		教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Studies on Lewis Acid Catalysis of Titanium Deposited Mesoporous Silica in Water (チタン種を担持したメソポーラスシリカの水中ルイス酸触媒作用に関する研究)」と題し、Titanium Deposited Mesoporous Silica(TDMS)の合成と水中でのルイス酸触媒作用、さらには表面疎水化による高機能化に関する研究が記述されており、全5章から構成されている。

第1章では、固体酸触媒の基礎理論・構造とその研究背景、また現代の化学工業における固体酸触媒プロセスの重要性について概説している。特に水存在下で機能するルイス酸触媒に焦点を絞り、その開発の意義やルイス酸を用いた水溶媒中における特異的な有機合成反応の例を示し、最後に本論文の研究目的について述べられている。

第2章では、表面修飾法による TDMS の合成と構造解析、及び水溶液中でのルイス酸触媒特性が記述されている。TDMS の合成はメソポーラスシリカ SBA-15 を高表面積なシリカ担体として用い、アセチルアセトン存在下で  $Ti(OPr-i)_4$  と表面水酸基との縮合反応によってシリカ表面にチタン種を固定し、その後で焼成することによって合成している。得られた TDMS は、直径約 9 nm の規則的メソ細孔構造と 4 配位 Ti 種を有していることを X 線回折、X 線吸収、UV 吸収、窒素吸着などの分析手法により明らかにしている。アセチルアセトンの添加によってチタン種の凝集を抑制することができるため、シリカ表面に高分散状態で孤立したチタン種を固定することができたと考察している。シリカ表面に形成された  $TiO_4$  種のルイス酸性質はトリメチルフォスフィンオキシドを用いた  $^{31}P$  NMR や一酸化炭素を用いた FT-IR 測定により評価しており、吸着水存在下でも塩基性プローブ分子と相互作用できるルイス酸を有することが観察されており、ルイス酸に吸着した水分子と塩基性基質分子とが容易に交換できると考察している。TDMS の酸触媒特性は、水溶媒中におけるピルブアルデヒドのヒドリド移動で評価している。プレンステッド酸触媒である硫酸は本反応に対してほとんど活性を示さないが、スカンジウムトリフラートや TMDS は高い乳酸選択率で反応を進行させることから、TDMS が水中ルイス酸触媒として機能することが示されている。また、TDMS が類似の活性サイトをもつ固体ルイス酸である  $TiO_2$  より 2 倍程度高い乳酸選択率を示すことを見出している。 $TiO_2$  は表面に存在する塩基サイトが副反応 (ピルブアルデヒドのアルドール縮合) を促進するが、TDMS には  $TiO_2$  に由来する塩基性サイトを有しないため高選択的に乳酸が生成したと考察している。さらに、重要な炭素-炭素結合生成反応のひとつである向山アルドール反応を水溶媒中で TDMS を用いて検討したところ、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)存在下でベンズアルデヒドと 1-(トリメチルシロキシ)シクロヘキセンから対応する縮合生成物を収率 87% で生成できることを明らかにしている。当該向山アルドール反応において様々な溶媒を用いて TDMS の触媒活性を検討した結果、水の存在が TDMS の活性発現に不可欠であることを見出している。

第3章では、共縮合法による TDMS の合成とその触媒特性が記述されている。メソ細孔の鑄型である両親媒性ブロック共重合体存在下で、 $Si(OMe)_4$  と  $Ti(OPr-i)_4$  を水溶液内で共縮合させることでメソ細孔構造を有する TDMS を合成している。得られた TDMS にも水中で機能するルイス酸が存在することが赤外分光分析によって確認されたが、ピルブアルデヒドの水中ヒドリド移動によって触媒活性を評価したところ、当該触媒の乳酸選択率は表面修飾法で合成した TDMS に比べ大きく劣ることが示されている。UV 吸収や X 線回折などの構造解析の結果から、共縮合法で合成した TDMS は酸化チタン微粒子が生成しており、乳酸選択性の低下は酸化チタン微粒子の塩基点による副反応の促進によるものであることを考察している。従って、高活性な TDMS を合成するためには共縮合法ではなく表面修飾法が有効であると結論づけている。

第4章では、界面活性剤 SDS の添加を必要としない水中向山アルドール反応系の構築を目的とし、有機官能基で表面疎水化した TDMS の合成と水中での向山アルドール反応の触媒活性評価について述

べている。TDMS の表面をシランカップリング剤処理することにより、疎水性官能基であるプロピル、ドデシル、ベンジル、トリデカフルオロ基を固定した TDMS が合成できる。導入した表面修飾 TDMS の疎水性については水蒸気吸着等温線測定、およびベンゼン-水 2 相系に試料を懸濁させその懸濁挙動の観察から、その疎水性の序列はトリデカフルオロ-TDMS > ドデシル-TDMS > プロピル-TDMS = ベンジル-TDMS > 未修飾 TDMS となることを明らかにしている。有機基導入後も TDMS 由来の規則的メソ細孔構造やルイス酸点が維持されていること、疎水性の高い TDMS (トリデカフルオロ-TDMS) は界面活性剤フリーの完全水中向山アルドール反応に高活性を示し、その生成物収率は界面活性剤存在下で代表的な均一系ルイス酸を用いた場合と同程度となることを明らかにしている。以上の結果から、疎水性基質を用いる水中での固体ルイス酸触媒プロセスの構築には固体表面の疎水性官能基による表面修飾が有効であると結論している。

第 5 章では、本研究を総括している。

以上、本論文では、固体ルイス酸触媒として機能する TDMS の合成と、その触媒活性を決定する要因について詳細な検討がなされている。これらの結果は学術的に重要な知見であり国際学術雑誌にも論文として掲載されているだけでなく、環境低負荷な工業的ルイス酸触媒プロセスの設計・開発に役立つものであると期待される。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として認められると判断する。